

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B05D 7/26, C09D 133/06, C08G 18/62, 18/79		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/23653 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 8. September 1995 (08.09.95)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP95/00729 (22) Internationales Anmeldedatum: 28. Februar 1995 (28.02.95) (30) Prioritätsdaten: P 44 07 409.3 5. März 1994 (05.03.94) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF LACKE + FARBEN AG [DE/DE]; Glasuritstrasse 1, D-48165 Münster (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRÜNNEMANN, Michael [DE/DE]; Homannstrasse 28, D-48167 Münster (DE). RINK, Heinz-Peter [DE/DE]; Lohöfenerweg 44, D-Münster (DE). RÖCKRATH, Ulrike [DE/DE]; Allensteiner Strasse 40a, D-45770 Marl (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: POLY(METH-)ACRYLIC RESIN-BASED COATING AGENT WHICH CAN BE CROSS-LINKED WITH ISOCYANATE			
(54) Bezeichnung: ISOCYANATVERNETZBARES BESCHICHTUNGSMITTEL AUF BASIS VON POLY(METH-)ACRYLHARZEN			
(57) Abstract <p>The subject matter of the present invention is a coating agent which is characterized in that the binder component is obtained by polymerising: (a) 10 to 51 wt % of a mixture of: (a1) 4-hydroxy-n-butyl(meth)acrylate and/or 3-hydroxy-n-butyl(meth)acrylate and (a2) 3-hydroxy-n-propyl(meth)acrylate and/or 2-hydroxy-n-propyl(meth)acrylate; (b) 0 to 20 wt % of at least one further monomer containing hydroxyl groups; (c) 28 to 85 wt % of at least one (cyclo)aliphatic (meth)acrylic acid ester; (d) 0 to 25 wt % of at least one vinyl aromatic; (e) 0 to 5 wt % of at least one unsaturated carboxylic acid; and (f) 0 to 20 wt % of further monomers, to form a polyacrylate resin having a hydroxyl number from 60 to 200, an acid number from 0 to 35 and an Mn of 1000 to 5000. The cross-linking component is a mixture of a polyisocyanate having an average functionality of 3 to 4 and an uretdione group content of ≤ 5 %, optionally of a polyisocyanate having an average functionality of 2 to 3 and an uretdione group content of 20 to 40 %, and optionally of a further polyisocyanate.</p>			
(57) Zusammenfassung <p>Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Beschichtungsmittel, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Bindemittelkomponente erhältlich ist, indem (a) 10 bis 51 Gew.-% einer Mischung aus (a1) 4-Hydroxi-n-butyl(meth)acrylat und/oder 3-Hydroxi-n-butyl(meth)acrylat und (a2) 3-Hydroxi-n-propyl(meth)acrylat und/oder 2-Hydroxi-n-propyl(meth)acrylat, (b) 0 bis 20 Gew.-% mindestens eines weiteren hydroxyl-gruppenhaltigen Monomers, (c) 28 bis 85 Gew.-% mindestens eines (cyclo)aliphatischen (Meth)Acrylsäureesters, (d) 0 bis 25 Gew.-% mindestens eines Vinylaromaten, (e) 0 bis 5 Gew.-% mindestens einer ungesättigten Carbonsäure und (f) 0 bis 20 Gew.-% weiteren Monomeren zu einem Polyacrylatharz mit einer Hydroxylzahl von 60 bis 200, einer Säurezahl von 0 bis 35 und einem Mn von 1000 bis 5000 polymerisiert werden, und die Vernetzkomponente eine Mischung aus einem Polyisocyanat mit einer mittleren Funktionalität von 3 bis 4 und mit einem Uretidiongruppengehalt ≤ 5 %, ggf. einem Polyisocyanat mit einer mittleren Funktionalität von 2 bis 3 und mit einem Uretidiongruppengehalt von 20 bis 40 % und ggf. einem weiteren Polyisocyanat ist.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

ISOCYANATVERNETZBARES BESCHICHTUNGSMITTEL AUF BASIS VON POLY(METH-)ACRYLHARZEN

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Beschichtungsmittel, enthaltend

(A) mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges
10 Polyacrylatharz und

(B) mindestens ein Vernetzungsmittel.

Die vorliegende Erfindung betrifft außerdem Verfahren
15 zur Herstellung eines mehrschichtigen, schützenden
und/oder dekorativen Überzuges auf einer Substratoberfläche sowie die Verwendung der Beschichtungsmittel im Bereich der Autoreparaturlackierung.

20 Mehrschichtige Überzüge, insbesondere zweischichtige
Metalliclackierungen, werden vor allem nach dem base-coat/clear-coat-Verfahren hergestellt. Dieses Verfahren ist bekannt und beispielsweise in der US-A-3,639,147 und der EP-A-38 127 beschrieben.

25

Mit dem base-coat/clear-coat-Verfahren sind Lackierungen herstellbar, die sich im Vergleich zu einschichtigen Decklackierungen durch eine verbesserte Effekterzeugung und durch die Möglichkeit, Lackierungen mit leuchtenderen und reineren Farbtönen herzustellen, auszeichnen.
30

Der vorlackierte Basislack bestimmt, je nach Art, Menge und räumlicher Orientierung der eingesetzten Pigmente, den Farbton und ggf. den Effekt (z.B. Metalleffekt oder Perlglanzeffekt) der Lackierung.
35

Nach Aufbringen des Basislackes wird dem aufgetragenen Basislackfilm in einer Abdunstphase wenigstens ein Teil der organischen Lösemittel bzw. wenigstens ein Teil des Wassers entzogen. Auf diese vorgetrocknete Basislack-
5 schicht wird dann ein nichtwäßriger, transparenter Decklack aufgebracht (Naß-in-Naß-Verfahren). Anschließend werden dann Basislacksschicht und Decklacksschicht zusammen getrocknet.

10

Der aufgetragene transparente Decklack verleiht der Zweischichtlackierung Glanz und Fülle und schützt die aufgetragene pigmentierte Lackschicht vor chemischen und physikalischen Angriffen.

15

Mit dem in Rede stehenden Verfahren können nur dann qualitativ hochwertige Zweischichtlackierungen erhalten werden, wenn der aufgetragene transparente Decklack die aufgetragene Basislacksschicht nicht so stört, daß es zu
20 einer Verschlechterung des optischen Effektes (z.B. Wolkenbildung) kommt. Andererseits muß der transparente Decklack so zusammengesetzt sein, daß er nach dem Trocknungsprozeß auf der Basislacksschicht gut haftet. Weitere wichtige Eigenschaften, die die nach dem
25 Trocknungsprozeß erhaltene transparente Decklacksschicht aufweisen muß, sind hohe Transparenz, sehr guter Decklackstand, guter Glanz und gute mechanische Eigenschaften, wie Härte, Kratzfestigkeit und Elastizität. Nicht zuletzt muß die nach dem Trocknungsprozeß erhaltene
30 transparente Decklacksschicht eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen klimatische Einflüsse (z.B. Temperaturschwankungen, Feuchtigkeit in Form von Wasserdampf, Regen, Tau, Belastung durch Strahlung usw.) und gegen Angriffe durch Säuren oder andere Chemikalien, wie z.B.
35 organische Lösemittel, aufweisen.

In der JP-A-1-158079 werden nichtwäßrige, transparente Decklacke für zweischichtige Decklackierungen des base-coat/clear-coat-Typs beschrieben, die ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylatharz enthalten, das erhältlich ist, indem 10 bis 50 Gew.-% eines Adduktes aus einem cyclischen Ester, wie z.B. ϵ -Caprolacton und Hydroxiethylacrylat oder -methacrylat, 0 bis 40 Gew.-% eines Hydroxialkylacrylats oder -methacrylats und 30 bis 80 Gew.-% eines copolymerisierbaren Vinylmonomeren zu einem Polyacrylatharz mit einer Hydroxylzahl von 60 bis 160, einer Säurezahl von 0 bis 40 und einer Glasübergangstemperatur von -50 bis +40°C polymerisiert werden. Die in der JP-A-1-158079 beschriebenen transparenten Decklacke liefern Lackierungen, die insbesondere hinsichtlich ihrer Säurebeständigkeit und Haftung verbesserungsbedürftig sind.

Aus der JP-A-4-1254 sind Beschichtungsmittel bekannt, die neben einem Vernetzungsmittel ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylatharz enthalten, welches unter Verwendung von 4-t-Butylcyclohexylacrylat und/oder 4-t-Butylcyclohexylmethacrylat als Monomerkomponente hergestellt worden ist. Als hydroxylgruppenhaltiges Monomer werden zur Herstellung des Polyacrylatharzes vor allem Hydroxiethylacrylat und Hydroxiethylmethacrylat eingesetzt. Diese aus der JP-A-4-1254 bekannten Beschichtungsmittel weisen bei Verwendung als transparenter Decklack über einem Basislack vor allem den Nachteil auf, daß Beschichtungen mit einer unzureichenden Haftung auf der Basislacksschicht resultieren. Ferner weisen die resultierenden Beschichtungen eine schlechte Lösemittelbeständigkeit, eine hohe Quellbarkeit sowie eine schlechte Überlackierbarkeit auf.

Schließlich sind in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 43 10 414.2 Beschichtungsmittel

der eingangs genannten Art beschrieben, die als Bindemittel ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylatharz enthalten, das hergestellt worden ist unter Verwendung von 4-Hydroxi-n-butylacrylat und/oder 4-Hydroxi-n-butylmethacrylat als Monomerkomponente. Die dort beschriebenen Beschichtungsmittel werden insbesondere im Bereich der Automobilserienlackierung eingesetzt. Beschichtungsmittel für den Bereich der Autoreparaturlackierung sind in dieser Anmeldung nicht beschrieben.

Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, Beschichtungsmittel zur Verfügung zu stellen, die bei Verwendung als transparenter Decklack über einer Basislackschicht zu Beschichtungen mit einer gegenüber bekannten Beschichtungsmitteln verbesserten Kratzfestigkeit führen. Ferner sollten die resultierenden Beschichtungen vor allem eine gute Haftung zur Basislackschicht sowie außerdem eine hohe Härte bei gleichzeitig guter Elastizität, einen sehr guten Decklackstand, eine hohe Transparenz und einen guten Glanz aufweisen. Außerdem sollten die resultierenden Beschichtungen eine gute Polierbarkeit sowie eine gute Witterungsbeständigkeit aufweisen. Schließlich sollten die Beschichtungsmittel eine gute Verarbeitbarkeit aufweisen und für die Autoreparaturlackierung geeignet sein, d.h. sie sollten bei niedrigen Temperaturen von im allgemeinen unter 120°C, bevorzugt unter 80°C, aushärtbar sein. Auch bei diesen niedrigen Temperaturen sollten die Beschichtungsmittel schnell aushärten (insbesondere schnelle Durchtrocknung), dabei aber eine möglichst lange Verarbeitbarkeit (Topfzeit) aufweisen.

Überraschenderweise wird diese Aufgabe durch ein Beschichtungsmittel der eingangs genannten Art gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

1.) die Komponente (A) ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylatharz ist, das erhältlich ist, indem

5 (a) 10 bis 51 Gew.-% einer Mischung aus

(a1) einem oder mehreren Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe 4-Hydroxi-n-butylacrylat und/oder 4-Hydroxi-n-butylmethacrylat und/oder 3-Hydroxi-n-butylacrylat und/oder 3-Hydroxi-n-butylmethacrylat und

(a2) einem oder mehreren Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe 3-Hydroxi-n-propylacrylat und/oder 3-Hydroxi-n-propylmethacrylat und/oder 2-Hydroxi-n-propylacrylat und/oder 2-Hydroxi-n-propylmethacrylat,

(b) 0 bis 20 Gew.-% eines von (a) verschiedenen hydroxylgruppenhaltigen Esters der Acrylsäure oder der Methacrylsäure mit mindestens 5 C-Atomen im Alkoholrest und/oder eines von (a) verschiedenen hydroxylgruppenhaltigen Esters einer polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,

(c) 28 bis 85 Gew.-% eines von (a) und (b) verschiedenen aliphatischen oder cycloaliphatischen Esters der Acrylsäure oder der Methacrylsäure mit mindestens 4 C-Atomen im Alkoholrest oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,

(d) 0 bis 25 Gew.-% eines von (a), (b) und (c) verschiedenen vinylaromatischen Kohlenwasserstoffs oder eines Gemisches aus solchen Mono-

meren,

5 (e) 0 bis 5 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder einer Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und

10 (f) 0 bis 20 Gew.-% eines von (a), (b), (c), (d) und (e) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

15 zu einem Polyacrylatharz mit einer Hydroxylzahl von 60 bis 200 mgKOH/g, einer Säurezahl von 0 bis 35 mgKOH/g und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 bis 5000 polymerisiert werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a) bis (f) jeweils 100 Gew.-% beträgt und

20 2.) die Komponente (B) eine Mischung aus

25 (B1) mindestens einem Polymerisat eines aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder eines araliphatischen Di- und/oder Polyisocyanates mit einer mittleren Funktionalität von 3 bis 4 und mit einem Urettdiongruppengehalt von maximal 5 %,

30 (B2) ggf. mindestens einem Polymerisat eines aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder eines araliphatischen Di- und/oder Polyisocyanates mit einer mittleren Funktionalität von 2 bis 3 und mit einem Urettdiongruppengehalt von 20 bis 40 % und

35 (B3) ggf. mindestens einem von (B1) und (B2) verschiedenen aliphatischen und/oder cycloaliphatischen

tischen und/oder araliphatischen Di- oder Polyisocyanat

ist.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen Überzuges auf einer Substratoberfläche unter Verwendung dieser Beschichtungsmittel sowie die Verwendung der Beschichtungsmittel im Bereich der Autoreparaturlackierung.
10 rung.

Es ist überraschend und war nicht vorhersehbar, daß sich die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel bei Verwendung als transparenter Decklack über einer Basis-
15 lackschicht durch eine sehr gute Kratzfestigkeit sowie eine sehr gute Haftung auf der Basislackschicht auszeichnen. Vorteilhaft ist ferner, daß die Beschichtungsmittel zu Beschichtungen mit einer hohen Härte bei gleichzeitig guter Elastizität, sehr gutem Decklack-
20 stand, hoher Transparenz, gutem Glanz, guter Polierbarkeit sowie einer hohen Widerstandsfähigkeit gegen klimatische Einflüsse (wie z.B. Temperaturschwankungen, Feuchtigkeit in Form von Wasserdampf, Regen, Tau, Belastung durch Strahlung usw.) führen. Außerdem weisen
25 die Beschichtungsmittel den Vorteil auf, daß sie gut verarbeitbar und bei niedrigen Temperaturen aushärtbar sind und damit im Bereich der Autoreparaturlackierung einsetzbar sind. Selbst bei Härtung der Beschichtungsmittel bei niedrigen Temperaturen härten die Beschich-
30 tungsmittel schnell aus, weisen dabei aber gleichzeitig eine lange Verarbeitbarkeit (Topfzeit) auf.

Im folgenden werden nun die einzelnen Bestandteile des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels näher erläutert.
35 Das erfindungsgemäß eingesetzte Acrylatharz (A) ist erhältlich, indem

(a) 10 bis 51 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 35 Gew.-%, einer Mischung aus

5 (a1) einem oder mehreren Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe 4-Hydroxi-n-butylacrylat und/oder 4-Hydroxi-n-butylmethacrylat und/oder 3-Hydroxi-n-butylacrylat und/oder 3-Hydroxi-n-butylmethacrylat und

10

(a2) einem oder mehreren Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe 3-Hydroxi-n-propylacrylat und/oder 3-Hydroxi-n-propylmethacrylat und/oder 2-Hydroxi-n-propylacrylat und/oder 2-Hydroxi-n-propylmethacrylat,

15

(b) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-%, eines von (a) verschiedenen hydroxylgruppenhaltigen Esters der Acrylsäure oder der Methacrylsäure mit mindestens 5 C-Atomen im Alkoholrest und/oder eines von (a) verschiedenen hydroxylgruppenhaltigen Esters einer polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,

25

(c) 28 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 40 bis 70 Gew.-%, eines von (a) und (b) verschiedenen aliphatischen oder cycloaliphatischen Esters der Acrylsäure oder der Methacrylsäure mit mindestens 4 C-Atomen im Alkoholrest oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,

30

(d) 0 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 20 Gew.-%, eines von (a), (b) und (c) verschiedenen vinylaromatischen Kohlenwasserstoffs oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,

35

(e) 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%, einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder einer Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und

5

(f) 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 15 Gew.-%, eines von (a), (b), (c), (d) und (e) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

10

zu einem Polyacrylatharz mit einer Hydroxylzahl von 60 bis 200, bevorzugt 80 bis 160 mgKOH/g, einer Säurezahl von 0 bis 35, bevorzugt 0 bis 25 mgKOH/g, und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 bis 5000, 15 bevorzugt von 1800 bis 3500 polymerisiert werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a) bis (f) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze kann nach allgemein gut bekannten Polymerisationsverfahren erfolgen. Polymerisationsverfahren zur Herstellung von Polyacrylatharzen sind allgemein bekannt und vielfach beschrieben (vgl. z.B.: 20 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Auflage, Band 14/1, Seiten 24 bis 255 (1961)). 25

Die erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze werden vorzugsweise mit Hilfe des Lösungspolymerisationsverfahrens hergestellt. Hierbei wird üblicherweise ein 30 organisches Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch vorgelegt und zum Sieden erhitzt. In dieses organische Lösemittel bzw. Lösemittelgemisch werden dann das zu polymerisierende Monomerengemisch sowie ein oder mehrere Polymerisationsinitiatoren kontinuierlich zugegeben. 35 Die Polymerisation erfolgt bei Temperaturen zwischen 100 und 160°C, vorzugsweise zwischen 130 und 150°C. Als

Polymerisationsinitiatoren werden vorzugsweise freie Radikale bildende Initiatoren eingesetzt. Initiatorart und -menge werden üblicherweise so gewählt, daß bei der Polymerisationstemperatur während der Zulaufphase ein
5 möglichst konstantes Radikalangebot vorliegt.

Als Beispiele für einsetzbare Initiatoren werden genannt: Di-tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, tert.-Butylperoxibenzoat, tert.-Butylperoxipivalat,
10 tert.-Butylperoxi-3,5,5trimethylhexanoat, tert.-Butylperoxi-2-ethylhexanoat, Dicumylperoxid, Cumylhydroperoxid, tert.-Amylperoxibenzoat, tert.-Amylperoxi-2-ethylhexanoat, Diacylperoxide, wie z.B. Diacetylperoxid, Peroxiketale, 2,2-Di-(tert.-amyl-
15 peroxi-)propan, Ethyl-3,3-di-(tert.-amylperoxi-)butyrat und thermolabile hochsubstituierte Ethanderivate, beispielsweise auf Basis silylsubstituierter Ethanderivate und auf Basis Benzpinakol. Weiterhin können auch aliphatische Azoverbindungen, wie beispielsweise
20 Azoisovaleronitril und Azobiscyclohexannitril, eingesetzt werden.

Die Initiatormenge beträgt in den meisten Fällen 0,1 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die zu verarbeitende Monomerenmenge, sie kann ggf. aber auch höher liegen. Der
25 Initiator, gelöst in einem Teil des für die Polymerisation eingesetzten Lösungsmittels, wird allmählich während der Polymerisationsreaktion zudosiert. Bevorzugt dauert der Initiatorzulauf etwa 0,5 bis 2 Stunden länger als der Monomerenzulauf, um so auch eine gute Wirkung während der Nachpolymerisationsphase zu erzielen.
30 Werden Initiatoren mit nur einer geringen Zerfallsrate unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen eingesetzt, so ist es auch möglich, den Initiator vorzulegen.

35 Die Polymerisationsbedingungen (Reaktionstemperatur, Zulaufzeit der Monomerenmischung, Menge und Art der

organischen Lösemittel und Polymerisationsinitiatoren, eventuelle Mitverwendung von Molekulargewichtsreglern, wie z.B. Mercaptanen, Thiolglykolsäureestern und Chlorwasserstoffen) werden so ausgewählt, daß die erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1 000 bis 5 000, vorzugsweise 1800 bis 3500 (bestimmt durch Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Polystyrol als Eichsubstanz) aufweisen.

10

Die Säurezahl der erfindungsgemäß eingesetzten Polyacrylatharze kann vom Fachmann durch Einsatz entsprechender Mengen der Komponente (e) eingestellt werden. Analoges gilt für die Einstellung der Hydroxylzahl. Sie ist über die Menge an eingesetzter Komponente (a) und (b) steuerbar.

15

Es ist erfindungswesentlich, daß als Komponente (a) eine Mischung aus

20

(a1) einem oder mehreren Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe 4-Hydroxi-n-butylacrylat und/oder 4-Hydroxi-n-butylmethacrylat und/oder 3-Hydroxi-n-butylacrylat und/oder 3-Hydroxi-n-butylmethacrylat und

25

(a2) einem oder mehreren Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe 3-Hydroxi-n-propylacrylat und/oder 3-Hydroxi-n-propylmethacrylat und/oder 2-Hydroxi-n-propylacrylat und/oder 2-Hydroxi-n-propylmethacrylat,

30

eingesetzt wird.

Bevorzugt wird als Komponente (a) eine Mischung aus

35

(a1) 10 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 65 Gew.-%, der Komponente (a1) und

(a2) 15 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 35 bis 80 Gew.-%, der Komponente (a2)

eingesetzt, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a1) und (a2) jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Bevorzugt wird die Zusammensetzung der Komponente (a) so gewählt, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (a) ein Polyacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von -62°C bis +65°C, bevorzugt von -50°C bis +35°C, erhalten wird.

Die Glasübergangstemperatur kann vom Fachmann unter Zuhilfenahme der Formel

$$\frac{1}{T_G} = \sum_{n=1}^{n=x} \frac{W_n}{T_{Gn}}$$

T_G = Glasübergangstemperatur des Polymeren
 x = Anzahl der verschiedenen einpolymerisierten Monomere,
 W_n = Gewichtsanteil des n-ten Monomers
 T_{Gn} = Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus dem n-ten Monomer

näherungsweise berechnet werden.

Insbesondere kommt als Komponente (a) eine Mischung aus

(a1) 4-Hydroxi-n-butylacrylat und/oder 3-Hydroxi-n-butylacrylat und

(a2) 3-Hydroxi-n-propylmethacrylat und/oder 2-Hydroxi-n-propylmethacrylat

5 zum Einsatz.

Als weiteres hydroxylgruppenhaltiges Monomer (Komponente (b)) können zur Herstellung des Acrylatharzes ggf. noch weitere hydroxylgruppenhaltige Ester der
10 Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt werden, bei denen der Alkoholrest mindestens 5 C-Atome aufweist. Beispiele für als Komponente (b) geeignete hydroxylgruppenhaltige Monomere sind insbesondere das Umsetzungsprodukt aus 1 mol Hydroxiethylacrylat
15 und/oder Hydroxiethylmethacrylat und durchschnittlich 2 mol ϵ -Caprolacton und/oder das Umsetzungsprodukt aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer Carbonsäure mit einem tertiären α -C-Atom. Diese Glycidylester von am α -C-Atom verzweigten
20 Carbonsäuren mit 11 bis 13 C-Atomen (Versaticsäure) sind beispielsweise unter dem Namen Cardura® der Firma Shell im Handel erhältlich. Die Umsetzung der Acryl- und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester kann dabei vor, während oder nach der Polymerisation erfolgen.
25

Als Komponente (b) können aber auch Alkylester der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, wie z.B. Hydroxipentylacrylate und -methacrylate, Hydroxihexylacrylate
30 und -methacrylate, Hydroxiethylacrylate und -methacrylate u.a., und/oder von (a) verschiedene hydroxylgruppenhaltige Ester einer polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, wie z.B. die hydroxylgruppenhaltigen Ester der Croton- und Isocrotonsäure, eingesetzt werden.
35

Als Komponente (c) kann im Prinzip jeder von (a) und (b) verschiedene aliphatische oder cycloaliphatische Ester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure mit mindestens 4 C-Atomen im Alkoholrest oder ein Gemisch aus solchen Monomeren eingesetzt werden. Als Beispiele werden genannt: aliphatische Ester der Acrylsäure und der Methacrylsäure mit 4 bis 20 C-Atomen im Alkoholrest, wie z.B. n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl, n-Hexyl-, 2-Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat sowie -methacrylate und cycloaliphatische Ester der (Meth)Acrylsäure wie z. B. Furfuryl-, Cyclohexyl-, Isobornyl-t-Butylcyclohexylacrylat und -methacrylat.

Die Zusammensetzung der Komponente (c) wird bevorzugt so ausgewählt, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (c) ein Polymethacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von -30 bis +100°C, vorzugsweise -10 bis + 90°C erhalten wird.

Als Komponente (d) werden vinylaromatische Kohlenwasserstoffe, wie Styrol, α -Alkylstyrole, wie α -Methylstyrole, Chlorstyrole, o-, m- und p-Methylstyrol, 2,5-Dimethylstyrol, p-Methoxystyrol, p-tert.-Butylstyrol, p-Dimethylaminostyrol, p-Acetamidostyrol und Vinyltoluol, eingesetzt, wobei bevorzugt Vinyltoluole und insbesondere Styrol eingesetzt werden.

Als Komponente (e) kann im Prinzip jede ethylenisch ungesättigte Carbonsäure oder eine Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren eingesetzt werden. Als Komponente (e) werden vorzugsweise Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt.

Als Komponente (f) kann im Prinzip jedes von (a), (b), (c), (d) und (e) verschiedene ethylenisch ungesättigte Monomer oder ein Gemisch aus solchen Monomeren einge-

setzt werden. Als Beispiele für Monomere, die als Komponente (f) eingesetzt werden können, werden genannt: Amide der Acrylsäure und Methacrylsäure, wie z.B. Methacrylamid und Acrylamid; Nitrile der Methacrylsäure und Acrylsäure; Vinylether und Vinylester.

Die Zusammensetzung der Komponente (e) wird vorzugsweise so ausgewählt, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (e) ein Polymer mit einer Glasübergangstemperatur von +70 bis +185°C, vorzugsweise +80 bis +120°C erhalten wird.

Es ist ferner erfindungswesentlich, daß die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel als Vernetzungsmittel (B) eine Mischung aus

(B1) mindestens einem Polymerisat eines aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder eines araliphatischen Di- und/oder Polyisocyanates mit einer mittleren Funktionalität von 3 bis 4 und mit einem Uretdiongruppingehalt von maximal 5 %,

(B2) ggf. mindestens einem Polymerisat eines aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder eines araliphatischen Di- und/oder Polyisocyanates mit einer mittleren Funktionalität von 2 bis 3 und mit einem Uretdiongruppingehalt von 20 bis 40 % und

(B3) ggf. mindestens einem von (B1) und (B2) verschiedenen aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder araliphatischen Di- oder Polyisocyanat

enthalten.

Bevorzugt enthalten die Beschichtungsmittel als Vernetzungsmittel (B) eine Mischung aus

(B1) 40 bis 100 Gew.-% der Komponente (B1),

(B2) 0 bis 60 Gew.-% der Komponente (B2) und

5

(B3) 0 bis 25 Gew.-% der Komponente (B3),

wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten
(B1) bis (B3) jeweils 100 Gew.-% beträgt und die
10 Gewichtsanteile jeweils auf den Festkörper bezogen
sind.

Besonders bevorzugt ist ferner die Zusammensetzung der
Härterkomponente (B) auf die Zusammensetzung des
15 Acrylatharzes (A) abgestimmt:

Wenn das Acrylatharz (A) hergestellt worden ist unter
Verwendung von mehr als 14 Gew.-%, bezogen auf das
Gesamtgewicht der eingesetzten Monomeren (a) bis (f),
20 hydroxylgruppenhaltiger, von (a1) verschiedener, Mono-
merer, (d.h. Monomerer ausgewählt aus der Gruppe
Hydroxipropylmethacrylat und/oder Hydroxipropylacrylat
und/oder der Komponente (b)), so wird bevorzugt als
Komponente (B) eine Mischung aus

25

(B1) 45 bis 89 Gew.-% der Komponente (B1),

(B2) 11 bis 55 Gew.-% der Komponente (B2) und

30 (B3) 0 bis 10 Gew.-% der Komponente (B3)

eingesetzt.

Wenn das Acrylatharz (A) hergestellt worden ist unter
35 Verwendung von maximal 14 Gew.-%, bezogen auf das
Gesamtgewicht der eingesetzten Monomeren (a) bis (f),

hydroxylgruppenhaltiger, von (a1) verschiedener, Monomerer, (d.h. Monomerer ausgewählt aus der Gruppe Hydroxipropylmethacrylat und/oder Hydroxipropylacrylat und/oder der Komponente (b)), so wird bevorzugt als
5 Komponente (B) eine Mischung aus

(B1) 45 bis 100 Gew.-% der Komponente (B1),

10 (B2) 0 bis 55 Gew.-% der Komponente (B2) und

(B3) 0 bis 10 Gew.-% der Komponente (B3)

eingesetzt.

15 Bevorzugt werden in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln als Komponente (B1) und (B2) Polymerisate auf Basis von 3,5,5-Trimethyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexan sowie insbesondere Polymerisate auf Basis von Hexamethylen-diisocyanat eingesetzt.

20 Beispiele für als Komponente (B1) geeignete Isocyanatverbindungen sind die im Handel unter den folgenden Bezeichnungen erhältlichen Produkte:

25 Desmodur® N 3390 der Firma Bayer AG, eine 90%ige Lösung in einem Trimerisat auf Basis Hexamethylen-diisocyanat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von ca. 700, einer durchschnittlichen Funktionalität zwischen 3 und 4 und einem Uretdiongruppengehalt von maximal 5 %;

30 Tolonate® HD T90 der Firma Rhône Poulenc, ein Polymerisat auf Basis von Hexamethylen-diisocyanat mit einer mittleren Funktionalität zwischen 3 und 4, einem Uretdiongruppengehalt von maximal 5,0 Gew.-% und einem
35 Festkörpergehalt von 90 %.

Ein Beispiel für eine als Komponente (B2) geeignete Isocyanatverbindung ist das im Handel unter der folgenden Bezeichnung erhältliche Produkt:

- 5 Desmodur® N 3400 der Firma Bayer AG, ein Trimerisat auf Basis Hexamethylendiisocyanat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von ca. 500, einer mittleren Funktionalität zwischen 2 und 3 und einem Uretdiongruppengehalt zwischen 30 und 40 %;

10

Ein Beispiel für eine als Komponente (B3) geeignete Isocyanatverbindung ist das im Handel unter der folgenden Bezeichnung erhältliche Produkt:

- 15 Desmodur® Z 4370 der Firma Bayer AG, eine 70%ige Lösung in eines Polyisocyanats auf Basis eines Isophorondiisocyanattrimerisats mit einer mittleren Funktionalität von 2,9 bis 3,7.

- 20 Ferner können als Komponente (B3) die folgenden Polyisocyanate eingesetzt werden:

Cycloaliphatische Isocyanate, wie z.B. 1,3-Cyclopentan-, 1,4-Cyclohexan-, 1,2-Cyclohexan und Isophorondiisocyanat; aliphatische Isocyanate, wie z.B. Trimethylen-, Tetramethylen-, Pentamethylen-, Hexamethylen-, Trimethylhexamethylen-1,6-diisocyanat und Tris-hexamethylen-triisocyanat.

- 30 Vorzugsweise werden Diisocyanate mit unterschiedlich reaktiven Isocyanatgruppen eingesetzt, wie z.B. Isophorondiisocyanat.

- 35 Die Menge des eingesetzten Vernetzers wird so gewählt, daß das Verhältnis der Isocyanatgruppen des Vernetzers zu den Hydroxylgruppen der Komponente (A) im Bereich

von 1 : 3 bis 3 : 1 liegt. Üblicherweise enthalten die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel 15 bis 45 Gew.-% des Acrylatharzes (A) und 6 bis 20 Gew.-% des Ver-
netzungsmittels (B), jeweils bezogen auf das Gesamtge-
wicht des Beschichtungsmittels und bezogen auf den
Festkörpergehalt der Komponenten (A) und (B).

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können ferner ggf. ein oder mehrere weitere hydroxylgruppenhaltige Harze enthalten, wodurch beispielsweise die Lösemittelbeständigkeit und die Härte der resultierenden Beschichtung weiter verbessert werden. Beispielsweise können sie weitere, von dem obenbeschriebenen Acrylatharz (A) verschiedene hydroxylgruppenhaltige Acrylatharze und/oder Polykondensationsharze (insbesondere Polyester) enthalten.

Üblicherweise werden diese weiteren Bindemittel in einer Menge von 0 bis zu 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels und bezogen auf den Festkörpergehalt des Bindemittels, eingesetzt.

Beispiele für geeignete weitere Bindemittel sind beispielsweise die im Handel unter dem Namen Macrynal® SM 510 und SM 513 der Firma Hoechst erhältlichen Polyacrylatharze sowie die in der Deutschen Patentanmeldung DE-A-40 24 204 beschriebenen, in Gegenwart eines Polyesters hergestellten hydroxylgruppenhaltigen Polyacrylatharze. Wegen Einzelheiten sei auf die De-A-40 24 204, insbesondere die Seite 3, Zeile 18, bis Seite 7, Zeile 53, verwiesen.

Geeignet sind ferner hydroxylgruppenhaltige Polyacrylatharze, die erhältlich sind, indem

(m₁) 5 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, eines

cycloaliphatischen Esters der Methacrylsäure und/oder Acrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,

- 5 (m_2) 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%, eines hydroxylgruppenhaltigen Alkylesters der Methacrylsäure und/oder Acrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,
- 10 (m_3) 0 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 15 Gew.-%, eines von (m_1) und (m_2) verschiedenen hydroxylgruppenhaltigen, ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,
- 15 (m_4) 5 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 30 Gew.-%, eines von (m_1) , (m_2) und (m_3) verschiedenen aliphatischen Esters der Methacryl- und/oder Acrylsäure oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,
- 20 (m_5) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 30 Gew.-%, eines von (m_1) , (m_2) , (m_3) und (m_4) verschiedenen vinylaromatischen Kohlenwasserstoffes oder eines Gemisches aus solchen Monomeren und
- 25 (m_6) 0 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 30 Gew.-%, eines von (m_1) , (m_2) , (m_3) , (m_4) und (m_5) verschiedenen weiteren ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,
- 30 zu einem Polyacrylatharz mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 1000 bis 5000, einem Verhältnis von gewichtsmittlerem Molekulargewicht M_w zu zahlenmittlerem Molekulargewicht M_n von weniger als 5,0, bevorzugt von 1,8 bis 4,0 und einer OH-Zahl von 60 bis
- 35 180, bevorzugt von 100 bis 150 mgKOH/g polymerisiert werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Kompo-

nenten (m_1) bis (m_6) stets 100 Gew.-% beträgt und wobei als Komponente (m_2) nur Monomere oder Mischungen von Monomeren eingesetzt werden, die bei alleiniger Polymerisation des jeweiligen Monomers ein Polyacrylat- und/oder Polymethacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von -10°C bis $+6^\circ\text{C}$ oder von $+60^\circ\text{C}$ bis 80°C ergeben.

Als Komponente (m_2) wird bevorzugt 3-Hydroxipropylmethacrylat und/oder 2-Hydroxipropylmethacrylat und/oder 3-Hydroxipropylacrylat und/oder 2-Hydroxipropylacrylat eingesetzt. Beispiele für die als Komponenten (m_1) sowie (m_3) bis (m_6) geeigneten Monomeren sind die bei der Beschreibung des erfindungsgemäß eingesetzten Acrylatharzes (A) beschriebenen Monomeren.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel enthalten ferner ein oder mehrere organische Lösungsmittel. Diese Lösungsmittel werden üblicherweise in Mengen von 20 bis 70 Gew.-%, bevorzugt von 25 bis 65 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, eingesetzt.

Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind höher substituierte Aromaten, wie z.B. Solvent Naphtha, Schwerbenzol, verschiedene Solvesso®-Typen, verschiedene Shellsol®-Typen und Deasol® sowie höhersiedende aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. verschiedene Testbenzine, Mineralterpentinöl, Tetralin und Dekalin sowie verschiedene Ester, wie z.B. Ethylglykolacetat, Butylglykolacetat, Ethyldiglykolacetat u.ä..

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können außerdem übliche Hilfs- und Zusatzstoffe in üblichen Mengen, bevorzugt 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmittels, enthalten. Beispiele für

geeignete Hilfs- und Zusatzstoffe sind Verlaufsmittel, wie Silikonöle, Weichmacher, wie Phosphorsäureester und Phthalsäureester, viskositätskontrollierende Zusätze, Mattierungsmittel, UV-Absorber, Lichtschutzmittel und
5 ggf. Füllstoffe.

Die Herstellung der Beschichtungsmittel erfolgt in bekannter Weise durch Mischen und ggf. Dispergieren der einzelnen Komponenten.

10

Diese Beschichtungsmittel können durch Spritzen, Fluten, Tauchen, Walzen, Rakeln oder Streichen auf ein Substrat in Form eines Films aufgebracht werden, wobei der Film anschließend zu einem festhaftenden Überzug
15 gehärtet wird.

Die Aushärtung dieser Beschichtungsmittel erfolgt üblicherweise bei Raumtemperatur oder leicht erhöhter Temperatur, bevorzugt bei leicht erhöhter Temperatur, vorteilhafterweise bei Temperaturen unterhalb von 120°C, bevorzugt bei Temperaturen unterhalb von 80°C sowie bevorzugt bei Temperaturen oberhalb von 60°C. Die Beschichtungsmittel können aber auch unter Einbrennbedingungen, d.h. bei Temperaturen von mindestens 120°C,
20 gehärtet werden. In diesem Fall ist aber darauf zu achten, daß die Vernetzerkomponente keine Polyisocyanate (B2) enthält.

Als Substrate eignen sich insbesondere Metalle sowie
30 Holz, Kunststoff, Glas u.ä..

Aufgrund der kurzen Härtingszeiten und niedrigen Härtingstemperaturen werden die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel bevorzugt für die Autoreparaturlackierung, die Lackierung von Großfahrzeugen und LKW-Aufbauten verwendet. Sie können aber - je nach einge-
35

setztem Vernetzer - auch für die Automobilserienlackierung eingesetzt werden.

Des weiteren eignen sie sich insbesondere als Klarlack.

- 5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen schützenden und/oder dekorativen Überzuges auf einer Substratoberfläche, bei dem
- 10 (1) ein pigmentierter Basislack auf die Substratoberfläche aufgebracht wird,
- (2) aus dem in Stufe (1) aufgetragenen Basislack ein Polymerfilm gebildet wird,
- (3) auf die so erhaltene Basisschicht ein transparenter
- 15 Decklack, der
- (A) ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylatharz und
- (B) ein Vernetzungsmittel
- enthält, aufgebracht wird und anschließend
- (4) Basislackschicht und Decklackschicht zusammen
- 20 gehärtet werden,
- dadurch gekennzeichnet, daß als Decklack das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel eingesetzt wird.

Die in diesem Verfahren eingesetzten Basislacke sind

25 bekannt und brauchen daher nicht näher erläutert zu werden. Beispiele für geeignete Basislacke sind auch die in der DE-OS 41 10 520, DE-OS 40 09 000, der DE-OS-40 24 204, der EP-A-355433, der DE-OS 35 45 618, der DE-OS 38 13 866 und der nicht vorveröffentlichten

30 deutschen Patentanmeldung P 42 32 717.2 beschriebenen Basislacke.

Geeignet sind außerdem die in der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 43 27 416.1

35 beschriebenen Basislacke, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie einen hydroxylgruppenhaltigen Polyester

mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht M_w von 40.000 - 200.000 und eine Uneinheitlichkeit $M_w/M_n > 1,8$ enthalten und daß zur Herstellung des Polyesters mindestens 50 Gew.-% aromatische Dicarbonsäuren oder deren
5 veresterungsfähige Derivate eingesetzt worden sind, wobei aber der Gehalt an Phthalsäureanhydrid maximal 80 Gew.-% beträgt und wobei die Gew.-%-Angaben jeweils auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des Polyesters eingesetzten Säurekomponenten bezogen sind.

10

Mit dem erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können auch oxidativ trocknende, pigmentierte oxidativ trocknende sowie pigmentierte 2K-Polyurethanlacke, die üblicherweise im Bereich der ggf. einschichtigen Autoreparaturlackierung eingesetzt werden, überlackiert werden.
15 Auch in diesem Falle werden Beschichtungen mit den gewünschten vorteilhaften Eigenschaften erhalten.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel zeichnen sich insbesondere durch eine gute Haftung auf der Basislackschicht, eine gute Kratzfestigkeit und hohe Härte der resultierenden Beschichtungen aus. Daneben weisen die Beschichtungsmittel eine schnelle Trocknung bei gleichzeitig langer Verarbeitbarkeit (Topfzeit) aus. Weiterhin zeigen die resultierenden Beschichtungen, insbesondere im Fall der Klarlackbeschichtungen, gute mechanische Eigenschaften, wie beispielsweise eine gute Glanzhaltung, eine gute Fülle, einen guten Verlauf und einen guten Decklackstand.

25
30

Die Erfindung wird nun anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozente sind dabei Gewichtsangaben, falls nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird.

35

I. Herstellung der hydroxylgruppenhaltigen Acrylatharze E1 bis E4 und V1 bis V2

Die zur Herstellung der hydroxylgruppenhaltigen Acrylatharze eingesetzten Monomeren sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die zahlenmittleren und die gewichtsmittleren Molekulargewichte wurden durch GPC-Messungen gegen Polystyrolstandard bestimmt. Das eingesetzte Hydroxi-n-propylmethacrylat stellte eine handelsübliche Mischung aus 25 Gew.-% 3-Hydroxi-n-propylmethacrylat und 75 Gew.-% 2-Hydroxi-n-propylmethacrylat dar. Die Eigenschaften der resultierenden Acrylatharze sind in Tabelle 2 dargestellt.

I.1. Herstellung des hydroxylgruppenhaltigen Acrylatharzes E1

In einem für Polymerisationsreaktionen geeigneten 4 l Reaktor wurden 1164 g Solventnaphtha® (aromatisches Lösemittelgemisch mit einem Siedebereich von 160 bis 185°C) vorgelegt und unter Stickstoff und Rühren auf 140°C aufgeheizt. Zu dieser Vorlage dosierte man gleichzeitig beginnend innerhalb von 4 h gleichmäßig eine Monomerenmischung aus 180 g Styrol, 1121,4 g Butylmethacrylat, 180 g Hydroxipropylmethacrylat, 280,8 g 4-Hydroxibutylacrylat und 31,8 g Acrylsäure sowie innerhalb von 4,75 h eine Mischung aus 108 g tert.-Butylperoxiethylhexanoat und 108 g Solventnaphtha®. Nach der Beendigung des Initiatorzulaufes wurde 2 h nachpolymerisiert. Das fertige Polyacrylatharz weist einen Festkörper von 57,6% (130°C 1h), eine Säurezahl von 17,3 und eine Originalviskosität von 7,0 dPa.s auf (Mn = 2192; Mw = 5740).

I.2. Herstellung des hydroxylgruppenhaltigen Acrylat- harzes E2

5 In einem für Polymerisationsreaktionen geeigneten 4 l
Reaktor wurden 1164 g Solventnaphtha® vorgelegt und
unter Stickstoff und Rühren auf 140°C aufgeheizt. Zu
dieser Vorlage dosierte man gleichzeitig beginnend
10 innerhalb von 4 h gleichmäßig eine Monomerenmischung
aus 180 g Styrol, 1121,4 g Butylmethacrylat, 360 g
Hydroxipropylmethacrylat, 100.8 g 4-Hydroxibutylacrylat
und 37,8 g Acrylsäure sowie innerhalb von 4,75 h eine
Mischung aus 108 g tert.-Butylperoxiethylhexanoat und
108 g Solventnaphtha®. Nach der Beendigung des Initia-
15 torzulaufes wurde 2 h nachpolymerisiert. Das fertige
Polyacrylatharz weist einen Festkörper von 57.6% (130°C
1h), eine Säurezahl von 17,6 und eine Originalviskosi-
tät von 12.8 dPa.s auf (Mn = 2166; Mw = 6115).

I.3. Herstellung des hydroxylgruppenhaltigen Acrylat- harzes E3

In einem für Polymerisationsreaktionen geeigneten 4 l
Reaktor wurden 1164 g Solventnaphtha® vorgelegt und
25 unter Stickstoff und Rühren auf 140°C aufgeheizt. Zu
dieser Vorlage dosierte man gleichzeitig beginnend
innerhalb von 4 h gleichmäßig eine Monomerenmischung
aus 180 g Styrol, 1121,4 g Butylmethacrylat, 270 g
Hydroxipropylmethacrylat, 191 g 4-Hydroxibutylacrylat
30 und 37,8 g Acrylsäure sowie innerhalb von 4,75 h eine
Mischung aus 108 g tert.-Butylperoxiethylhexanoat und
108 g Solventnaphtha®. Nach der Beendigung des Initia-
torzulaufes wurde 2 h nachpolymerisiert. Das fertige
Polyacrylatharz weist einen Festkörper von 56.6% (130°C
35 1h), eine Säurezahl von 17,6 und eine Originalviskosi-
tät von 7.8 dPa.s auf (Mn = 2150; Mw = 5900).

I.4. Herstellung des hydroxylgruppenhaltigen Acrylat- harzes V1

5 In einem für Polymerisationsreaktionen geeigneten 4 l
Reaktor wurden 1003 g Solventnaphtha® vorgelegt und
unter Stickstoff und Rühren auf 140°C aufgeheizt. Zu
dieser Vorlage dosierte man gleichzeitig beginnend
10 innerhalb von 4 h gleichmäßig eine Monomerenmischung
aus 180 g Styrol, 1121,4 g Butylmethacrylat, 460.8 g
Hydroxibutylacrylat und 37,8 g Acrylsäure sowie inner-
halb von 4,75 h eine Mischung aus 108 g tert.-Butyl-
peroxyethylhexanoat und 108 g Solventnaphtha®. Nach der
Beendigung des Initiatorzulaufes wurde 2 h nachpo-
15 lymerisiert. Das fertige Polyacrylatharz weist einen
Festkörper von 59.1% (130°C 1h), eine Säurezahl von
16,5 und eine Originalviskosität von 6.6 dPa.s auf
(Mn = 2241; Mw = 7211).

I.5. Herstellung des hydroxylgruppenhaltigen Acrylat- harzes V2

In einem für Polymerisationsreaktionen geeigneten 4 l
Reaktor wurden 1358 g Solventnaphtha® vorgelegt und
25 unter Stickstoff und Rühren auf 140°C aufgeheizt. Zu
dieser Vorlage dosierte man gleichzeitig beginnend
innerhalb von 4 h gleichmäßig eine Monomerenmischung
aus 210 g Styrol, 1308 g Butylmethacrylat, 538 g
Hydroxipropylmethacrylat und 44 g Acrylsäure sowie
30 innerhalb von 4,75 h eine Mischung aus 126 g tert.-
Butylperoxyethylhexanoat und 126 g Solventnaphtha®.
Nach der Beendigung des Initiatorzulaufes wurde 2 h
nachpolymerisiert. Das fertige Polyacrylatharz weist
einen Festkörper von 56.2% (130°C 1h), eine Säurezahl
35 von 18,7 und eine Originalviskosität von 22.5 dPa.s auf
(Mn = 2346; Mw = 8856).

I.6. Herstellung des hydroxylgruppenhaltigen Acrylat- harzes E4

5 In einem für Polymerisationsreaktionen geeigneten 4 l
Reaktor wurden 1164 g Solventnaphtha® vorgelegt und
unter Stickstoff und Rühren auf 140°C aufgeheizt. Zu
dieser Vorlage dosierte man gleichzeitig beginnend
innerhalb von 4 h gleichmäßig eine Monomerenmischung
10 aus 180 g tert.-Butylcyclohexylacrylat, 1121 g Butyl-
methacrylat, 360 g Hydroxipropylmethacrylat, 101 g
Hydroxibutylacrylat und 38 g Acrylsäure sowie innerhalb
von 4,75 h eine Mischung aus 108 g tert.-Butyl-
peroxyethylhexanoat und 108 g Solventnaphtha®. Nach der
15 Beendigung des Initiatorzulaufes wurde 2 h nachpolyme-
risiert. Das fertige Polyacrylatharz weist einen Fest-
körper von 56.3% (130°C 1h), eine Säurezahl von 17,6
und eine Originalviskosität von 5,3dPa.s auf (Mn =
1909; Mw = 4963).

20

II. Herstellung der Beschichtungsmittel E1 bis E4 und V1 bis V2 (Vergleichsbeispiele)

II.1. Herstellung der Härterlösungen 1 bis 4

25

Aus den nachfolgend angegebenen Komponenten werden
durch Mischen die Härterlösungen hergestellt:

Härter	E1	E2	E3	E4
30 Butylacetat 98%ig	49,0	49,0	49,0	44,5
Butylglykolacetat	6,0	6,0	6,0	6,0
Katalysatorlösung ¹⁾	1,5	1,5	1,5	1,5
Desmodur® N 3400 ²⁾	19,5	10,0	5,0	-
Desmodur® N 3390 ³⁾	24,0	33,5	38,5	48
35 Festkörper (%)	41	40	40	44

- 1) unter Punkt II.3. beschriebene Katalysatorlösung
- 5 2) Handelsübliches, wasserverdünnbares Polyisocyanat der Firma Bayer AG auf Basis eines Hexamethylen-diisocyanat-Di-/Trimerisates mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von ca. 500, einer mittleren Funktionalität zwischen 2 und 3 und einem Uretdiongruppengehalt zwischen 30 und 40 %;
- 10
- 3) Handelsübliches Polyisocyanat der Firma Bayer AG, eine 90%ige Lösung in Butylacetat/Solventnaphtha 1:1 eines Trimerisats auf Basis Hexamethylen-diisocyanat mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von ca. 700, einer durchschnittlichen Funktionalität zwischen 3 und 4 und einem Uretdiongruppengehalt von maximal 5 %;
- 15

20 II.2. Herstellung eines Einstellzusatzes

Aus den nachfolgend angegebenen Komponenten wird durch Mischen ein Einstellzusatz hergestellt:

25	Xylol	20,0
	Solventnaphtha®	15,0
	Benzin 135/180	10,0
	Butylglykolacetat	5,0
	Butylacetat	50,0

30

II.3. Herstellung einer Katalysatorlösung

1,0 Teile Dibutylzinndilaurat werden mit 99,0 Teilen Butylacetat 98/100 gemischt.

35

II.4. Herstellung einer Verlaufsmittellösung

5,0 Teile eines handelsüblichen Verlaufsmittels auf Basis eines polyethermodifizierten Methylpolysiloxans (Handelsprodukt Baysilone OL 44 der Firma Bayer AG) und 95,0 Teile Xylol werden gemischt.

II.5. Herstellung der Klarlacklösungen E1 bis E4 und V1 bis V2

Aus den in Tabelle 3 angegebenen Komponenten werden die Klarlacklösungen durch Vermischen hergestellt.

II.6. Herstellung der transparenten Decklacke E1 bis E4 und V1 bis V2 (Vergleichsbeispiele)

Die transparenten Decklacke werden dadurch hergestellt, daß jeweils 100 Volumenteile der Klarlacklösungen E1 bis E4 bzw. V1 bis V2 mit 50 Volumenteilen der obenbeschriebenen Härterlösungen E1 bis E4 und 30 Volumenteilen des obenbeschriebenen Einstellzusatzes gemischt werden. Die Zusammensetzung der Decklacke ist in den Tabellen 4 bis 8 dargestellt.

Der so erhaltene Lack wird dann auf phosphatierte und beschichtete Stahlbleche appliziert. Die phosphatierten Stahlbleche werden hierzu mit einem handelsüblichen konventionellen Füller (Handelsprodukt Glasurit Grundfüller 801-1552 der Firma Glasurit GmbH, Münster) mit einem Bindemittel auf Basis eines epoxidgruppenhaltigen Bindemittels und einem aminofunktionellen Härter beschichtet, 20 min bei 80°C und 24 h bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend mit einem handelsüblichen konventionellen Metallic-Basislack (Handelsprodukt

Basislack 54 A 926 der Firma Glasurit GmbH, Münster)
auf Basis eines hydroxylgruppenhaltigen Polyesters,
Celluloseacetobutyrat, Wachs und eines Melaminharzes
beschichtet. Nach einer Abluftzeit von 30 min wird der
5 Klarlack appliziert. Die Tafeln werden dann 30 min bei
60°C und 16 h bei Raumtemperatur getrocknet.

Die Ergebnisse der Prüfung der resultierenden Beschich-
tungen sind in den Tabellen 4 bis 8 dargestellt.

Tabelle 1: Zusammensetzung der Acrylatharze in Gew.-%

	E1	V1	V2	E2	E3	E4
Styrol	10	10	10	10	10	-
t-Butylcyclohexylacrylat	-	-	-	-	-	10
n-Butylmethacrylat	62,3	62,3	62,3	62,3	62,3	62,3
4-Hydroxi-n-butylacrylat	15,6	25,6	-	5,6	10,6	15,6
3-Hydroxi-n-propylmethacrylat	10,0	-	25,6	20,0	15,0	10
Acrylsäure	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1

Tabelle 2: Eigenschaften der Acrylatharze

	E1	V1	V2	E2	E3	E4
OH-Zahl [mgKOH/g]	100	100	100	100	100	100
Säurezahl [mgKOH/g]	17,3	16,5	18,7	17,6	17,6	17,6
M _n	2192	2241	2346	2166	2150	1909
M _w	5740	7211	8856	6115	5900	4963
M _n /M _w	2,6	3,2	3,8	2,8	2,7	2,6
Tg (°C)	+ 13,6	- 1,3	+ 40,5	+ 30,3	+ 21,7	+ 28,4
Tg (c) (°C)	20	20	20	20	20	+ 26,0
Tg (a) (°C)	- 26,6	- 65	+ 73	+ 29,1	- 1,6	+ 29,1
η [dPas.s]	7,0	6,6	22,5	12,8	7,8	5,3
FK [%]	57,6	59,1	56,2	57,6	56,6	56,3

Tabelle 3: Zusammensetzung der Klarlacklösungen in Gewichtsteilen

	V1	V2	E1	E2	E3	E4
Acrylat V 11)	90,-	-	-	-	-	-
Acrylat V 21)	-	90,-	-	-	-	-
Acrylat E 11)	-	-	90,-	-	-	-
Acrylat E 21)	-	-	-	90,-	-	-
Acrylat E 31)	-	-	-	-	90,-	-
Acrylat E 41)	-	-	-	-	-	90,-
Tinuvin 2922)	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Tinuvin 11303)	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
DBTL-Lösung 4)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Verlaufsmittellsg. 5)	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8
Butylglycolacetat	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Festkörper	55%	52%	54%	54%	53%	53%

Erläuterungen zu Tabelle 3

- 1) unter Punkt I.1 bis I.6. beschriebene Acrylatharzlösungen
- 2) handelsübliches Lichtschutzmittel der Firma Ciba Geigy auf Basis eines sterisch gehinderten Amins (HALS)
- 3) handelsübliches Lichtschutzmittel der Firma Ciba Geigy auf Basis Benztriazol
- 4) unter Punkt II.3. beschriebene Katalysatorlösung
- 5) unter Punkt II.4. beschriebene Verlaufsmittellösung

**Tabelle 4: Zusammensetzung der Beschichtungsmittel auf Basis der Klarlacklösung E1
und Eigenschaften der resultierenden Beschichtungen**

Beispiel	1	2	3	4
Klarlacklösung E1	100	100	100	100
Einstellzusatz	30	30	30	30
Härter ¹⁾ E1	50	-	-	-
E2	-	50	-	-
E3	-	-	50	-
E4	-	-	-	50
Viskosität [s] ²⁾	15	15	16	17
Viskosität nach 2h [s] ²⁾	17	17	18	19
Kratztest ³⁾	< 1	7	8	24
Gitterschnitt ⁴⁾	Gt2	Gt2	Gt2	Gt2
Härte ⁵⁾	3B	3B-2B	3B-2B	3B-2B
Voltest ⁶⁾	ml/gl	ml/gl	ml/gl	ml/gl
Decklackstand ⁷⁾	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.

Tabelle 5: Zusammensetzung der Beschichtungsmittel auf Basis der Klarlacklösung E2 und Eigenschaften der resultierenden Beschichtungen

Beispiel	5	6	7	8
Klarlacklösung E2	100	100	100	100
Einstellzusatz	30	30	30	30
Härter ¹⁾ E1	50	-	-	-
E2	-	50	-	-
E3	-	-	50	-
E4	-	-	-	50
Viskosität [s] ²⁾	15	15	16	17
Viskosität nach 2h [s] ²⁾	17	17	18	19
Kratztest ³⁾	5	8	18	40
Gitterschnitt ⁴⁾	Gt1	Gt1-2	Gt1-2	Gt1
Härte ⁵⁾	2B-3B	2B	2B	2B-B
Volvotest ⁶⁾	ml/gl	ml/gl	ml/gl	ml/gl
Decklackstand ⁷⁾	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.

**Tabelle 6: Zusammensetzung der Beschichtungsmittel auf Basis der Klarlacklösung E3
und Eigenschaften der resultierenden Beschichtungen**

Beispiel	9	10	11	12
Klarlacklösung E3	100	100	100	100
Einstellzusatz	30	30	30	30
Härter ¹⁾ E1	50	-	-	-
E2	-	50	-	-
E3	-	-	50	-
E4	-	-	-	50
Viskosität [s] ²⁾	15	15	16	17
Viskosität nach 2h [s] ²⁾	17	17	18	19
Kratztest ³⁾	1	8	13	28
Gitterschnitt ⁴⁾	Gt1-2	Gt1-2	Gt1-2	Gt1
Härte ⁵⁾	2B-3B	2B	2B	2B-B
Volvotest ⁶⁾	ml/gl	ml/gl	ml/gl	ml/gl
Decklackstand ⁷⁾	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.

**Tabelle 7: Zusammensetzung der Beschichtungsmittel auf Basis der Klarlacklösung E4
und Eigenschaften der resultierenden Beschichtungen**

Beispiel	13	14	15	16
Klarlacklösung E4	100	100	100	100
Einstellzusatz	30	30	30	30
Härter ¹⁾ E1	50	-	-	-
E2	-	50	-	-
E3	-	-	50	-
E4	-	-	-	50
Viskosität [s] ²⁾	14	14	15	16
Viskosität nach 2h [s] ²⁾	15	15	17	17
Kratztest ³⁾	3	3	4	6
Gitterschnitt ⁴⁾	Gt1	Gt1	Gt1	Gt1
Härte ⁵⁾	2B-3B	2B-3B	2B-3B	2B-B-3B
Voltest ⁶⁾	ml/gl	ml/gl	ml/gl	ml/gl
Decklackstand ⁷⁾	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.

Tabelle 8: Zusammensetzung der Beschichtungsmittel auf Basis der Klarlacklösung V1 und V2 und Eigenschaften der resultierenden Beschichtungen

Beispiel	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	V8
Klarlacklösung V1	100	100	100	100	-	-	-	-
Klarlacklösung V2	-	-	-	-	100	100	100	100
Einstellzusatz	30	30	30	30	30	30	30	30
Härter ¹⁾ E1	50	-	-	-	50	-	-	-
E2	-	50	-	-	-	50	-	-
E3	-	-	50	-	-	-	50	-
E4	-	-	-	50	-	-	-	50
Viskosität [s] ²⁾	15	15	16	17	14	15	15	17
Viskosität nach 2h [s] ²⁾	18	19	20	23	17	17	18	19
Kratztest ³⁾	< 1	< 1	< 1	< 1	78	80	83	84
Gitterschnitt ⁴⁾	Gt5	Gt5	Gt5	Gt5	Gt0-1	Gt1	Gt1	Gt0-1
Härte ⁵⁾	> 3B	> 3B	> 3B	> 3B	B	HB-B	HB-B	HB-B
Volvotest ⁶⁾	ml/gl	ml/gl	ml/gl	ml/gl	ml/gl	ml/gl	ml/gl	ml/gl
Decklackstand ⁷⁾	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.	i.O.

Erläuterungen zu den Tabellen 4 bis 8

Die in den Tabellen 4 bis 8 angeführten Prüfungen werden folgendermaßen durchgeführt:

5

1) unter Punkt II.1. beschriebene Härterlösungen

10

2) Viskosität, gemessen als Auslaufzeit im DIN 4 Becher direkt sowie 2 h nach Herstellung des Beschichtungsmittels

15

3) Die Kratzfestigkeit wurde bestimmt mit Hilfe eines Stahlzylinders von 2 kg Gewicht, der auf der Unterseite mit einer 2 cm dicken Gummischeibe mit 4,5 cm Durchmesser versehen wird, das wiederum auf der Unterseite mit einem Nylongewebe mit ca. 30 µm Maschenweite überzogen ist. Der Zylinder wird senkrecht auf die zu testende Lacktafel gestellt. Die gesamte Konstruktion ist mit einer Stange, knapp oberhalb der Gummischeibe mit einer Exenterscheibe verbunden, die über einen Motor angetrieben wird. Die Größe der Scheibe ist so gewählt, daß ein ca. 10-15 cm langer Weg parallel zur Oberfläche der Testtafel erzeugt wird.

25

Durchführung:

30

Die Prüfung erfolgt mit Hilfe der obenbeschriebenen, beschichteten Stahlbleche mit einer Größe von ca. 10x20 cm. Die Testtafel wird mit ca. 0,5 ml einer tensidhaltigen, wäßrigen Lösung benetzt. Anschließend wird der Testzylinder aufgesetzt. Es werden innerhalb von ca. 80 s 80 Doppelhübe über die Oberfläche gefahren. Anschließend wird nach 1h unter 20° Beobachtungswinkel zur Oberfläche der DL Wert senkrecht zur Bewegungsrichtung des Zylinders gemessen (DL Wert nach DIN6174 gemessen, Normlichtart D, 3 Winkelmeßgerät MMK111 der

35

Firma Datacolor).

- 4) Der Gitterschnitt wurde bestimmt, indem auf der gereinigten, fettfreien Testtafel ein 1 mm langer
5 Kreuzschnitt mit dem automatischen Gitterschnittgerät Model 430 der Firma Erichsen GmbH, Hemer-Sundwig, Deutschland appliziert wird. Die Schnittstelle wird mit einer Bürste gereinigt. Mit dem Holzspatel wird Tesaband® 4651 angedrückt und mit einem Ruck
10 entfernt. Die Auswertung erfolgt nach DIN 53151.
- 5) Die Bleistifthärte wurde mit Bleistiften der Firma Faber Castell, Deutschland bestimmt.
- 15 Die Bleistiftspitzen werden hierzu auf Schleifpapier P400 im Winkel von ca. 90° flach angeschliffen. Von Hand werden dann in einem Winkel von 45° ca. 5 cm lange Striche auf der Lackoberfläche aufgebracht. Es wird dabei mit einem solchen Druck gearbeitet, daß die Bleistiftspitze gerade noch nicht bricht.
20 Auswertung: Notiert wird der Bleistifttyp, bei dem keine Markierung mehr auf der Lackoberfläche zu erkennen ist.
- 25 6) **Volvo Crack Test:**
- Prüfbedingungen 1 Cyclus:
- 4h bei 50 °C im Ofen
 - 2h bei 35 °C und 95-100 % rel. Luftfeuchte
 - 30 2h bei 35 °C und 95-100 % rel. Luftfeuchte und 2l Schwefeldioxid
 - 16h bei -30 °C im Tiefkühlschrank
 - Tafel mit Wasser waschen und trocknen
- Auswertung:
- 35 Blasengrad nach DIN 53209
 - Risse ASTM D660

Zusammenfassung der Prüfergebnisse

Die Beschichtungen der Vergleichsbeispiele 1 bis 4 weisen zwar eine gute Kratzfestigkeit auf, jedoch sind die
5 Haftung (Gitterschnittprüfung) und die Härte völlig unzureichend.

Die Beschichtungen der Vergleichsbeispiele 5 bis 8 weisen zwar eine gute Haftung zur Basislackschicht
10 (Gitterschnittprüfung) sowie eine gute Härte auf, jedoch ist die Kratzfestigkeit der resultierenden Beschichtungen völlig unzureichend. Die Kratzfestigkeit wird auch durch Variation der Härter nicht verbessert.

15 Der Vergleich der Beispiele 1 bis 12 mit den Vergleichsbeispielen 1 bis 8 zeigt, daß durch Verwendung einer Mischung aus Hydroxipropylmethacrylat und Hydroxibutylacrylat als Monomerkomponente die Haftung zur Basislackschicht sowie die Härte der resultierenden
20 Beschichtung im Vergleich zur alleinigen Verwendung von Hydroxibutylacrylat als Monomerkomponente deutlich verbessert werden. Gleichzeitig ist aber trotz Mitverwendung von Hydroxipropylmethacrylat auch die Kratzfestigkeit der resultierenden Beschichtungen zumindest aus-
25 reichend (Beispiele 4, 8 und 12) und sie kann durch entsprechende Auswahl der Zusammensetzung der Härterlösung weiter verbessert werden (gute bis sehr gute Kratzfestigkeit in den Beispielen 1 bis 3, 5 bis 7 und 9 bis 11). Ferner zeigen die Beispiele 1 bis 12, daß
30 mit steigendem Anteil an Hydroxipropylmethacrylat die Kratzfestigkeit zwar abnimmt (gleichzeitig aber die Härte und Haftung aber zunehmen), diese Abnahme der Kratzfestigkeit aber durch einen steigenden Anteil der Härterkomponente (B2) zumindest teilweise ausgeglichen
35 werden kann.

Patentansprüche:

1. Beschichtungsmittel, enthaltend.

(A) mindestens ein hydroxylgruppenhaltiges Poly-
5 acrylatharz und

(B) mindestens ein Vernetzungsmittel,
dadurch gekennzeichnet, daß

1.) die Komponente (A) ein hydroxylgruppenhalti-
ges Polyacrylatharz ist, das erhältlich ist,
10 indem

(a) 10 bis 51 Gew.-% einer Mischung aus

(a1) einem oder mehreren Monomeren, aus-
15 gewählt aus der Gruppe 4-Hydroxi-n-
butylacrylat und/oder 4-Hydroxi-n-
butylmethacrylat und/oder 3-Hydroxi-n-
butylacrylat und/oder 3-Hydroxi-n-
butylmethacrylat und

(a2) einem oder mehreren Monomeren, aus-
20 gewählt aus der Gruppe 3-Hydroxi-n-
propylacrylat und/oder 3-Hydroxi-n-
propylmethacrylat und/oder 2-Hydroxi-n-
25 propylacrylat und/oder 2-Hydroxi-n-
propylmethacrylat,

(b) 0 bis 20 Gew.-% eines von (a) verschie-
denen hydroxylgruppenhaltigen Esters der
30 Acrylsäure oder der Methacrylsäure mit
mindestens 5 C-Atomen im Alkoholrest
und/oder eines von (a) verschiedenen
hydroxylgruppenhaltigen Esters einer
polymerisierbaren ethylenisch ungesät-
35 tigten Carbonsäure oder eines Gemisches
aus solchen Monomeren,

5 (c) 28 bis 85 Gew.-% eines von (a) und (b) verschiedenen aliphatischen oder cycloaliphatischen Esters der Acrylsäure oder der Methacrylsäure mit mindestens 4 C-Atomen im Alkoholrest oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,

10 (d) 0 bis 25 Gew.-% eines von (a), (b) und (c) verschiedenen vinylaromatischen Kohlenwasserstoffs oder eines Gemisches aus solchen Monomeren,

15 (e) 0 bis 5 Gew.-% einer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure oder einer Mischung aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und

20 (f) 0 bis 20 Gew.-% eines von (a), (b), (c), (d) und (e) verschiedenen ethylenisch ungesättigten Monomeren oder eines Gemisches aus solchen Monomeren

25 zu einem Polyacrylatharz mit einer Hydroxylzahl von 60 bis 200 mgKOH/g, einer Säurezahl von 0 bis 35 mgKOH/g und einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1000 bis 5000 polymerisiert werden, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (a) bis
30 (f) jeweils 100 Gew.-% beträgt und

2.) die Komponente (B) eine Mischung aus

35 (B1) mindestens einem Polymerisat eines aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder eines araliphatischen Di-

und/oder Polyisocyanates mit einer mittleren Funktionalität von 3 bis 4 und mit einem Uretdiongruppengehalt von maximal 5 %,

5

(B2) ggf. mindestens einem Polymerisat eines aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder eines araliphatischen Di- und/oder Polyisocyanates mit einer mittleren Funktionalität von 2 bis 3 und mit einem Uretdiongruppengehalt von 20 bis 40 % und

10

(B3) ggf. mindestens einem von (B1) und (B2) verschiedenen aliphatischen und/oder cycloaliphatischen und/oder araliphatischen Di- oder Polyisocyanat

15

ist.

20

2. Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das hydroxylgruppenhaltige Polyacrylatharz erhältlich ist aus

25

- (a) 10 bis 35 Gew.-% der Komponente (a),
- (b) 0 bis 10 Gew.-% der Komponente (b),
- (c) 40 bis 70 Gew.-% der Komponente (c),
- (d) 5 bis 20 Gew.-% der Komponente (d),
- (e) 1 bis 3 Gew.-% der Komponente (e) und
- (f) 0 bis 15 Gew.-% der Komponente (f).

30

3. Beschichtungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung der Komponente (a) so ausgewählt wird, daß bei alleiniger Polymerisation der Komponente (a) ein Polyacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur von -62 bis +65°C, bevorzugt von -50 bis +35°C,

35

erhalten wird.

4. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis
3, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (a)
5 eine Mischung aus

(a1) 10 bis 85 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 65 Gew.-%,
der Komponente (a1) und

- 10 (a2) 15 bis 90 Gew.-%, bevorzugt 35 bis 80 Gew.-%,
der Komponente (a2)

eingesetzt wird, wobei die Summe der Gewichtsanteile
der Komponenten (a1) und (a2) jeweils 100 Gew.-%
15 beträgt.

5. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis
4, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente (a)
eine Mischung aus

20 (a1) 4-Hydroxi-n-butylacrylat und/oder 3-Hydroxi-n-
butylacrylat und

(a2) 3-Hydroxi-n-propylmethacrylat und/oder 2-
25 Hydroxi-n-propylmethacrylat

eingesetzt wird.

6. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis
30 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung
der Komponente (c) so ausgewählt ist, daß bei allei-
niger Polymerisation der Komponente (c) ein
Polyacrylatharz mit einer Glasübergangstemperatur
von -30 bis 100°C, bevorzugt von -10 bis + 90°C,
35 erhalten wird.

7. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (c) ausgewählt ist aus n-Butyl(meth)acrylat, i-Butyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, Furfuryl(meth)acrylat, n-Hexyl(meth)acrylat, Lau-
5 ryl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat und tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat.
- 10 8. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyacrylatharz ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1800 bis 3500, eine Hydroxylzahl von 80 bis 160 mgKOH/g und eine Säurezahl von 0 bis 25 mgKOH/g aufweist.
- 15 9. Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmittel als Vernetzungsmittel (B) eine Mischung aus (B1) 40 bis 100 Gew.-% der Komponente (B1),
20 (B2) 0 bis 60 Gew.-% der Komponente (B2) und (B3) 0 bis 25 Gew.-% der Komponente (B3),
25 wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten (B1) bis (B3) jeweils 100 Gew.-% beträgt und die Gewichtsanteile jeweils auf den Festkörper bezogen sind.
- 30 10. Beschichtungsmittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es als Vernetzungsmittel (B) eine Mischung aus
35 (B1) 45 bis 89 Gew.-% der Komponente (B1), (B2) 11 bis 55 Gew.-% der Komponente (B2) und (B3) 0 bis 10 Gew.-% der Komponente (B3)

enthält, wenn das Acrylatharz (A) hergestellt worden ist unter Verwendung von mehr als 14 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomeren (a) bis (f), hydroxylgruppenhaltiger, von (a1) verschiedener, Monomerer, oder daß es als Vernetzungsmittel (B) eine Mischung aus

(B1) 45 bis 100 Gew.-% der Komponente (B1),
(B2) 0 bis 55 Gew.-% der Komponente (B2) und
(B3) 0 bis 10 Gew.-% der Komponente (B3)

enthält, wenn das Acrylatharz (A) hergestellt worden ist unter Verwendung von maximal 14 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Monomeren (a) bis (f), hydroxylgruppenhaltiger, von (a1) verschiedener, Monomerer.

11. Beschichtungsmittel nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß es als Komponente (B1) und/oder (B2) Polymerisate auf Basis von 3,5,5-Tri-methyl-1-isocyanato-3-isocyanatomethylcyclohexan sowie insbesondere Polymerisate auf Basis von Hexamethylen-diisocyanat enthält.

12. Verfahren zur Herstellung eines mehrschichtigen schützenden und/oder dekorativen Überzuges auf einer Substratoberfläche, bei dem

(1) ein pigmentierter Basislack auf die Substratoberfläche aufgebracht wird,

(2) aus dem in Stufe (1) aufgetragenen Basislack ein Polymerfilm gebildet wird,

(3) auf die so erhaltene Basisschicht ein

transparenter Decklack, der
(A) ein hydroxylgruppenhaltiges Polyacrylatharz
und
(B) ein Vernetzungsmittel

5

enthält, aufgebracht wird und anschließend

(4) Basislacksschicht und Decklacksschicht zusammen
gehärtet werden,

10

dadurch gekennzeichnet, daß als Decklack ein
Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis
11 eingesetzt wird.

15

13. Verwendung der Beschichtungsmittel nach einem der
Ansprüche 1 bis 11 im Bereich der Autoreparatur-
lackierung, insbesondere als Decklack.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter.: International Application No

PCT/EP 95/00729

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 B05D7/26 C09D133/06 C08G18/62 C08G18/79

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08G C09D B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 320 719 (HERBERTS GMBH) 21 June 1989 see page 5; example 1 ---	1
X	DE,A,25 00 309 (BASF AG) 8 July 1976 see example 2 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 June 1995

Date of mailing of the international search report

28.06.95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Schueler, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat. Application No

PCT/EP 95/00729

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0320719	21-06-89	DE-A- 3740774	15-06-89
		AU-B- 616454	31-10-91
		AU-A- 2791989	05-07-89
		CA-A- 1327669	08-03-94
		DE-A- 3867614	20-02-92
		WO-A- 8905314	15-06-89
		JP-T- 2502386	02-08-90
		US-A- 5136004	04-08-92
DE-A-2500309	08-07-76	FR-A- 2297237	06-08-76
		GB-A- 1524613	13-09-78

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/00729

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 B05D7/26 C09D133/06 C08G18/62 C08G18/79

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08G C09D B05D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 320 719 (HERBERTS GMBH) 21. Juni 1989 siehe Seite 5; Beispiel 1 ---	1
X	DE,A,25 00 309 (BASF AG) 8. Juli 1976 siehe Beispiel 2 -----	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Juni 1995

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28. 06. 95

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schueler, D

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 95/00729

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0320719	21-06-89	DE-A- 3740774	15-06-89
		AU-B- 616454	31-10-91
		AU-A- 2791989	05-07-89
		CA-A- 1327669	08-03-94
		DE-A- 3867614	20-02-92
		WO-A- 8905314	15-06-89
		JP-T- 2502386	02-08-90
		US-A- 5136004	04-08-92
DE-A-2500309	08-07-76	FR-A- 2297237	06-08-76
		GB-A- 1524613	13-09-78